# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-055413

(43) Date of publication of application: 27.02.2001

(51)Int.Cl.

CO8F 4/658 C08F 10/06

(21)Application number: 11-230993

(71)Applicant: JAPAN POLYCHEM CORP

(22)Date of filing:

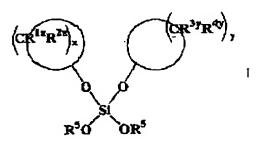
18.08.1999

(72)Inventor: ITO MASAAKI

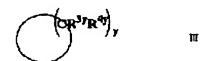
## (54) CATALYST FOR POLYMERIZATION OF ALPHA-OLEFIN AND POLYMERIZATION **METHOD**

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject catalyst for polymerization of an α-olefin capable of forming an olefin polymer capable of raising melt tension, excellent in molding processability by using a tetraalkoxy silicone compound having specific structure. SOLUTION: The catalyst comprises (A) a solid catalyst component obtained by contacting (i) a solid catalyst component for polymerization including titanium, magnesium and a halogen as the essential components, with (ii) a silicone compound expressed by formula I [formula II and formula III are each an alicyclic hydrocarbon group or the like having a substituent; x and y are each an integer ≥5; R1x, R2x, R3y and R4y are each a substituent having one or more elements selected from group comprising C, H, O, a halogen or the like; R5 is a 1-6C linear hydrocarbon] and (B) an organic aluminum compound. The component i preferably includes an electron donor and the electron donor is selected from a group comprising an ester of organic acid and an organic acid halide.







## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

14.07.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Searching PAJ

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

#### (19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-55413

(P2001-55413A)

(43)公開日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

C08F 4/658

10/06

C08F 4/658

4J028

10/06

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平11-230993

(22)出願日

平成11年8月18日(1999.8.18)

(71)出廣人 596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72)発明者 伊藤 正顧

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ

ム株式会社材料開発センター内

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 αーオレフィン重合用触媒および重合方法

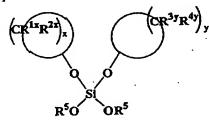
#### (57)【要約】

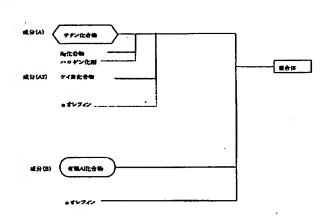
【課題】 シート、ブロー、射出成形などに好適な高活 性、高立体規則性、かつ溶融張力が高いポリプロピレン を製造しうるMgCl2担持型触媒を提供することを課 題とする。

【解決手段】 以下の成分(A)および有機A1化合物 成分(B)を組み合わせて α-オレフィン重合用触媒を 製造し、これを用いてプロピレンを重合する。成分

(A): (A1) および (A2) を接触させてなる固体 触媒成分。 [Al:Ti、Mg、およびハロゲンを含有 する重合用固体成分。A2:下記一般式(1)で表され るケイ素化合物。]

### 【化1】





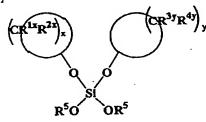
#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下に示す成分(A)および成分(B) からなることを特徴とするαーオレフィン重合用触媒。 成分(A):以下の成分(A1)および成分(A2)を 接触させてなる固体触媒成分。

1

(A1):チタン、マグネシウム、およびハロゲンを必 須成分として含有する重合用固体成分。

(A2):下記一般式(1)で表されるケイ素化合物。 (化1)



(ととで、式(1)中、

【化2】



は、置換基含有の脂環式炭化水素基又はヘテロ原子含有 炭化水素基であり、x、yは5以上の整数である。R 1 \* 、R<sup>2 \*</sup> は各々炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒 素、硫黄、燐、ホウ素およびケイ素からなる群から選択 される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、該 R'\*およびR2\*のうち少なくとも1つは水素以外の ものである。R³、、R⁴、は各々炭素、水素、酸素、 ハロゲン、窒素、硫黄、燐、ホウ素およびケイ素からな 30 る群から選択される少なくとも1種の元素を有する置換 基であり、該R³ ′ およびR⁴ ′ のうち少なくとも l つ は水素以外のものである。R b は炭素数1~6の鎖状炭 化水素基である。)

成分(B):有機アルミニウム化合物成分

【請求項2】 前記成分(A1)が電子供与体を含み、 かつその電子供与体が有機酸エステル化合物および有機 酸ハライド化合物からなる群から選択されることを特徴 とする、請求項1記載のα-オレフィン重合用触媒。

【請求項3】 請求項1または2記載のαーオレフィン 40 重合用触媒を用いてプロピレンを重合することを特徴と する、プロピレンの重合方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、溶融張力が高く、 成形加工性に優れるオレフィン重合体を製造しうる重合 用触媒およびそれを用いたαーオレフィンの重合方法に 関する。詳しくは、本発明は、ブロー、シート、射出成 形に好適に利用できる結晶性ポリプロピレンを製造しう る重合用触媒およびそれを用いたプロピレンの重合方法 50

に関する。

[0002]

【従来の技術】シート成形、ブロー成形等に使用するポ リマーは、溶融張力の高いことが必要とされ、そのため には分子量分布が広いことが必要とされてきた。また、 射出成形においても、成形外観を良くする為には溶融張 力が高いことが必要とされている。そこで従来、溶融張 力の高いポリマーを製造するにはTiCl。系触媒を使 用してきた。しかしながら、TiCl、系触媒の使用に 10 は一般に活性が低く、また立体規則性が劣ることからア タックポリマー派生量が多く、また製品の剛性が十分高 くないといった問題点がある。

[0003] そとで、とれらの問題を解決するため、高 活性、高立体規則性を持つポリプロピレンを製造できる MgCl2担持型触媒に関して、分子量分布を広げ溶融 張力の高いポリマーを製造できるようにするため種々検 討を行ってきた。しかしながら分子量分布に関しては依 然TiCl,系触媒と比べ狭く、溶融張力も十分高くな いためシート成形、ブロー成形においては成形加工性が 20 よくない、射出成形においてはフローマークが出る等に より成形外観が悪い、という問題点がある。したがって ブロー成形、シート成形、といった高い溶融張力の必要 とされる成形方法に対しては、MgCl2 担持型触媒お よび製造法では好適なポリマーを提供できるものではな かった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の問題 点を解決し、シート、ブロー、射出成形などに好適な高 活性、髙立体規則性、かつ溶融張力が髙いポリプロビレ ンを製造しうるMgCl。担持型触媒を提供することを 課題とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このよう な状況下、MgC12担持型触媒の改良の試みを種々行 った結果、特定の構造を有するテトラアルコキシケイ素 化合物を使用することにより、さらに溶融張力を高くで きるととを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、以下に示す成分

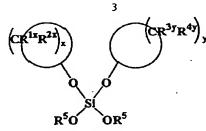
(A) および成分 (B) からなることを特徴とするα-オレフィン重合用触媒を提供する。

成分(A):以下の成分(A1)および成分(A2)を 接触させてなる固体触媒成分。

(A1):チタン、マグネシウム、およびハロゲンを必 須成分として含有する重合用固体成分。

(A2):下記一般式(1)で表されるケイ素化合物。 [0007]

[化3]



【0008】(とこで、式(1)中、 [0009]

【化4】



【0010】は、置換基含有の脂環式炭化水素基又はへ テロ原子含有炭化水素基であり、x、yは5以上の整数 である。R \* \* 、R \* \* は各々炭素、水素、酸素、ハロ ゲン、窒素、硫黄、燐、ホウ素およびケイ素からなる群 から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基で あり、該R' \* およびR \* \* のうち少なくとも1つは水 20 素以外のものである。R³、、R⁴、は各々炭素、水 素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、燐、ホウ素およびケ イ索からなる群から選択される少なくとも1種の元素を 有する置換基であり、該R3 x およびR4 x のうち少な くとも1つは水素以外のものである。R5 は炭素数1~ 6の鎖状炭化水素基である。)

成分(B):有機アルミニウム化合物成分

【0011】また、本発明は、前記成分(A1)が電子 供与体を含み、かつその電子供与体が有機酸エステル化 合物および有機酸ハライド化合物からなる群から選択さ れることを特徴とする前記α-オレフィン重合用触媒を 提供する。また、本発明は、前記いずれかのα-オレフ ィン重合用触媒を用いてプロピレンを重合することを特 徴とするプロピレンの重合方法を提供する。

【0012】触媒成分にテトラアルコキシケイ素化合物 を使用する重合方法としては、特開平4-227707 に既に開示されている。しかしながら、このような化合 物を使用した場合には、依然として溶融張力改良の効果 は不充分であり、したがって、流れ性、スパイラルフロ ーの改良は依然として不充分であった。これに対し、本 40 発明では、特定のテトラアルコキシシラン化合物を使用 することにより、溶融張力およびスパイラルフローの改 良効果が十分に得られ、成形サイクルの短縮および大型 成形品のコスト削減に寄与できる技術を確立したもので ある。

#### [0013]

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明 する。本発明に用いられる触媒は、特定の成分(A)お よび成分(B)を組み合わせてなるものである。ここで 「組み合わせてなる」ということは、成分が挙示のもの 50 である。)に後述する電子供与体を反応させた分子化合

(すなわち、成分(A) および成分(B)) のみである ということを意味するものではなく、本発明の効果を損 なわない範囲で他の成分が共存することを排除しない。 【0014】(1)固体触媒成分(A)

本発明の触媒の成分(A)は、特定の固体成分(成分 (A1))および特定のケイ素化合物(成分(A2)) とを接触して生成される固体触媒成分である。このよう な本発明の成分(A)は、上記必須三成分以外の合目的 な他の成分の共存を排除しない。

【0015】<成分(A1)>本発明で用いられる固体 成分(A1)は、チタン、マグネシウムおよびハロゲン を必須成分として含有してなるプロピレンの立体規則性 重合用固体成分である。とこで「必須成分として含有 し」ということは、挙示の三成分以外に合目的的な他元 素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが 合目的的な任意の化合物として存在してもよいこと、な らびにこれら元素は相互に結合したものとして存在して もよいことを示すものである。

【0016】本発明において使用されるマグネシウム源 となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハ ライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネ シウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアル キルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシ ウム、マグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。と れらの中でもマグネシウムジハライド、ジアルコキシマ・ グネシウム等のMg (OR®), -pXp (CCで、R 6 は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のもの であり、Xはハロゲンを示し、pは0≤p≤2であ る。) で表されるマグネシウム化合物が好ましい。

【0017】また、チタン源となるチタン化合物として は、一般式Ti(OR<sup>7</sup>)。- 、X。(CCで、R<sup>7</sup>は 炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであ り、Xはハロゲンを示し、qは0≤q≤4である。) で 表される化合物が挙げられる。具体例としては、TiC 14, TiBR4, Ti (OC2 H5) Cl3, Ti (OC<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>, Ti (OC<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> Cl, Ti (O-iso-C, H, ) Cl, Ti (O-n-C4 H9 ) Cl3 Ti (O-n-C4 H9) 2 C 12 Ti (OC2 H5) BR3 Ti (OC2 H5)  $(O-n-C_4 H_9)_2 Cl$ , Ti (O-n-C4 H<sub>a</sub>)<sub>3</sub> C1, Ti (OC<sub>6</sub> H<sub>5</sub>) C1<sub>3</sub>, Ti (O -iso-C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>, Ti (O-n-C<sub>5</sub> H

11) Cl<sub>3</sub>, Ti (O-n-C<sub>6</sub> H<sub>13</sub>) Cl<sub>3</sub>, T i (OC<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ti (O-n-C<sub>5</sub> H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, T  $i (O-n-C_4 H_8)_4$ ,  $Ti (O-iso-C_4 H_8)_4$ g) 4 Ti (O-n-C<sub>6</sub> H<sub>13</sub>) 4 Ti (O-n -C<sub>8</sub> H<sub>1 7</sub>)<sub>4</sub> Ti (OCH<sub>2</sub> CH (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>) C ↓ H。)↓等が挙げられる。

【0018】また、TiX'、(CCで、X'はハロゲン

物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、TiCl<sub>4</sub>·CH<sub>5</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、TiCl<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>、TiCl<sub>4</sub>·CH<sub>5</sub>COCl、TiCl<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>、TiCl<sub>4</sub>·CH<sub>5</sub>COCl、TiCl<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl、TiCl<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl<sub>4</sub>·ClCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、TiCl<sub>4</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O等が挙げられる。

【0019】また、 $TiCl_s$ ( $TiCl_a$ を水素で還元したもの、アルミニウム金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む)、TiBR 10 s、 $Ti(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $TiCl_2$ 、3990 4900 4900

【0020】ハロゲンは、上述のマグネシウムおよび (または) チタンのハロゲン化合物から供給されるのが 普通であるが、他のハロゲン源、例えばAICI。等の アルミニウムのハロゲン化物やSiC 14 等のケイ素の ハロゲン化物、PCls、PCls等のリンのハロゲン 化物、WC1。等のタングステンのハロゲン化物、MO Cls等のモリブデンのハロゲン化物といった公知のハ ロゲン化剤から供給することもできる。触媒成分中に含 まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素または これらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。 【0021】本発明に用いる固体成分は、上記必須成分 の他にAl (OC<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、Al (0-iso-C<sub>3</sub> H<sub>1</sub> )<sub>3</sub>、A1 (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> C1等のアルミニウム化 合物およびB(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、B(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、B (OC。Hs) 。等のホウ素化合物等や他成分を使用す ることも可能であり、これらがアルミニウムおよびホウ 素等の成分として固体成分中に残存することは差し支え ない。

【0022】さらに、この固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。この固体成分の製造に利用できる電子供与体(内部ドナー)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体などを例示することができる。

【0023】より具体的には、(イ) メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタテシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類、(ロ)フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェ

ノール、イソプロビルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6~2 5のフェノール類、(ハ)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3~15のケトン類、

【0024】(ニ) アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒドナーフトアルデヒドナーどの炭素数2~15のアルデヒド類、

【0025】(ホ) ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチ ル、酢酸ビニル、酢酸プロビル、酢酸オクチル、酢酸シ クロヘキシル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、 酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロ ル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチ ル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチ ル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピ ル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シク ロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安 息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチ ル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス 酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ-ブチロラクトン、α-バレロラクトン、クマリン、 フタリドナーどの有機酸モノエステル、または、フタル 酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、 コハク酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、1,2-シク ロヘキサンカルボン酸ジエチル、炭酸エチレン、ノルボ ルナンジエニルー1、2-ジメチルカルボキシラート、 シクロプロパン-1,2-ジカルボン酸-n-ヘキシ ル、1、1-シクロブタンジカルボン酸ジエチルなどの 有機酸多価エステルの炭素数2~20の有機酸エステル

【0026】(へ)ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、フェニルトリエトキシシランなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、 (ト)アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2~15の酸ハライド類、(チ)メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロビルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類、(リ)酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドナーどの酸アミド類、

【0027】(ヌ) メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、(ル) アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、(ヲ) 2-(エトキシメチル)-安息香酸エチル、2-(t-ブトキシメチル)-安息香酸エチル、3-エトキシ-2-フェニルプロピオン酸エチル、3-エトキ

(5)

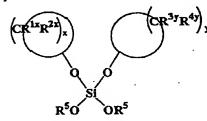
シプロピオン酸エチル、3-エトキシー2-S-ブチル プロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-t-ブチルプ ロビオン酸エチルなどのアルコキシエステル化合物類、

(ワ) 2-ベンゾイル安息香酸エチル、2-(4'-メ チルベンゾイル)安息香酸エチル、2-ベンゾイルー 4,5-ジメチル安息香酸エチルなどのケトエステル化 合物類等を挙げることができる。

【0028】とれらの電子供与体は、二種類以上用いる ことができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステ ル化合物および酸ハライド化合物であり、特に好ましい 10 のはフタル酸ジェステル化合物、酢酸セロソルブエステ ル化合物およびフタル酸ジハライド化合物である。

【0029】<成分(A2)>本発明の成分(A2) は、下記一般式(1)で表されるケイ素化合物である。 [0030]

【化5】



[0031] ことで、

[0032]

y) を各々表す。

【化6】



【0033】は、置換基含有の脂環式炭化水素基又はへ テロ原子含有炭化水素基であり、x、yは5以上の整数 である。R<sup>1</sup> \* 、R<sup>2</sup> \* は各々炭素、水素、酸素、ハロ ゲン、窒素、硫黄、燐、ホウ素およびケイ素からなる群 から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基で あり、該R1 \* およびR2 \* のうち少なくとも1つは水 素以外のものである。R³ 、R⁴ 、は各々炭素、水 素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、燐、ホウ素およびケ イ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を 有する置換基であり、該R3 x およびR4 x のうち少な くとも1つは水素以外のものである。R<sup>5</sup> は炭素数1~ 6の鎖状炭化水素基である。前記ケイ素化合物は、具体 的には以下に示す化合物が挙げられる。なお、以下の化 合物の表示において、「Me」はメチル基を、「Et」 はエチル基を、「nPr」はノルマルプロピル基を、 「iPr」はイソプロピル基を、「nBu」はノルマル ブチル基を、「tBu」はターシャリーブチル基を、 「cHexO」はシクロヘキシロキシ(cyclohexylox

[0034] (1Me-cHexO) 2 Si (OMe)

t)<sub>2</sub> (2tBu-cHexO)<sub>2</sub> Si (OE t)<sub>2</sub> (3tBu-cHexO)<sub>2</sub> Si (OE t)<sub>2</sub> (2, 6Me-cHexO)<sub>2</sub> Si (OEt)

(menthoxy) 2 Si (OEt) 2, (ca mphenyoxy) <sub>2</sub> S i (OEt) <sub>2</sub> 、等が挙げられる。

【0036】また、置換基どうしが結合して間を形成す る例としては、(1 - decahydronaphthoxy)<sub>2</sub> S i (O Me)  $_{\mbox{\scriptsize 2}}$  , (1 – decahydronaphthoxy)  $_{\mbox{\scriptsize 2}}$  S i (OE  $t)_2$ ,  $(2-decaydronaphthoxy)_2$  S i (OMe)

50  $_{2}$  , (2 - decahydronaphthoxy)  $_{2}$  S i (OE

2 (2Me-cHexO) 2 Si (OMe) 2 (3 Me-cHexO) 2 Si (OMe) 2. (4Me-cHexO)<sub>2</sub> Si (OMe)<sub>2</sub>, (2Et-cHex O) 2 Si (OMe) 2 (3 Et-cHexO) 2 S i (OMe) 2, (4Et-cHexO) 2 Si (OM e)<sub>2</sub>, (2nPr-cHexO)<sub>2</sub> Si (OM e)<sub>2</sub>, (3nPr-cHexO)<sub>2</sub>Si (OM e) 2 (4nPr-cHexO) 2 Si (OM e) 2 (2 i Pr - cHexO) 2 Si (OM

e)<sub>2</sub>,  $(3iPr-cHexO)_2Si$  (OM e) 2 (4 i Pr - cHexO) 2 Si (OM

e) 2 (2 n Bu - c H e x O) 2 S i (OM e)<sub>2</sub>, (3nBu-cHexO)<sub>2</sub>Si (OM

e)<sub>2</sub>, (4nBu-cHexO)<sub>2</sub>Si (OM e) 2 (2 t Bu - c H e x O) 2 S i (OM

e)<sub>2</sub>, (3tBu-cHexO)<sub>2</sub> Si (OM

e) 2 (4 t Bu - c H e x O) 2 S i (OM

e) 2, (2, 6Me-cHexO) 2 Si (OMe) 2 、 (3, 5Me-cHexO) 2 Si (OMe) 2 、 20 (3, 3, 5, 5Me-cHexO)<sub>2</sub> Si (OMe)

(menthoxy) 2 S i (OMe) 2 (camphenyox  $v)_2 Si (OMe)_2$ 

 $[0035] (1Me-cHexO)_2 Si (OEt)$  $_{2}$ ,  $(2Me-cHexO)_{2}Si(OEt)_{2}$ , (3  $Me-cHexO)_2$  Si  $(OEt)_2$ , (4Me-cHexO)<sub>2</sub> Si (OEt)<sub>2</sub>, (2Et-cHex O)  $_2$  S i (OEt)  $_2$ , (3Et-cHexO)  $_2$  S i (OEt) 2 (4Et-cHexO) 2 Si (OE

t)<sub>2</sub>, (2nPr-cHexO)<sub>2</sub> Si (OE 30 t)<sub>2</sub>,  $(3nPr-cHexO)_2$  Si (OE

t)<sub>2</sub>, (4nPr-cHexO)<sub>2</sub> Si (OE

t)<sub>2</sub>, (2iPr-cHexO)<sub>2</sub>Si (OE

t)<sub>2</sub>, (3 i Pr - cHexO)<sub>2</sub> S i (OE t)<sub>2</sub>, (4 i Pr - cHexO)<sub>2</sub> Si (OE

t) 2 (2 n Bu - c H e x O) 2 S i (OE

t)<sub>2</sub> (3nBu-cHexO)<sub>2</sub> Si (OE

t)<sub>2</sub>, (4nBu-cHexO)<sub>2</sub> Si (OE

t)<sub>2</sub>, (4 t Bu - c H e x O)<sub>2</sub> S i (OE

 $_2$  (3, 5Me-cHexO)  $_2$  Si (OEt)  $_2$  . (3, 3, 5, 5Me-cHexO) 2 Si (OEt)

t) 2、等が挙げられる

[0037] これらの中で好ましくは、(2tBu-c HexO)<sub>2</sub> Si (OMe)<sub>2</sub>, (3tBu-cHex O)  $_{z}$  S i (OMe)  $_{z}$ . (4 t Bu - c H e x O)  $_{z}$ Si (OMe) 2. (menthoxy) 2 Si (OMe) 2. (camphenoxy) 2 S i (OMe) 2 (2 - decahydron aphthoxy)  $_2$  S i (OMe)  $_2$  . (2 - decahydronapht hoxy) 2 Si(OEt) 2、といった化合物が挙げられ

9

【0038】<その他の任意成分>さらに、本発明の成 10 分(A)の製造においては、上記の必須成分の他に必要 に応じて任意成分を含んでなりうることは前記の通りで あるが、そのような任意成分として適当なものとしては 以下の化合物を挙げることができる。

#### (イ) ビニルシラン化合物

ビニルシラン化合物としては、モノシラン(SiH.) 中の少なくとも 1 つの水素原子がビニル基(C H₂=C H-) に置き換えられ、そして残りの水素原子のいくつ かが、ハロゲン(好ましくはC1)、アルキル基(好ま しくは炭素数1~12の炭化水素基)、アリール基(好 20 ましくはフェニル)、アルコキシ基(好ましくは炭素数  $1 \sim 12$ のアルコキシ基)、その他で置き換えられた構 造を示すものである。

[0039]より具体的には、CH<sub>2</sub> = CH-Si  $H_3$ ,  $CH_2 = CH - SiH_2$  ( $CH_3$ ),  $CH_2 = C$ H-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <math>CH<sub>2</sub>=CH-Si(C<sub>2</sub>H $_{5}$  )  $_{3}$  ,  $CH_{2} = CH - Si (CH_{3})_{2}$  (C  $_{2}$  H<sub>5</sub>), CH<sub>2</sub> = CH-Si (CH<sub>3</sub>) (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)  $_2$   $CH_2 = CH - Si (n - C_4 H_8)$   $CH_2 = C$  $H-Si(C_6H_5)_s$ ,  $CH_2=CH-Si(C$  $H_{5}$ ) ( $C_{8}$   $H_{5}$ )  $_{2}$  ,  $CH_{2}$  = CH - Si ( $CH_{3}$ )  $_{2}$  (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>), CH<sub>2</sub> = CH - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C  $_{6}$   $H_{4}$   $CH_{3}$  ),  $(CH_{2}$  = CH)  $(CH_{3}$  )  $_{2}$  Si- $O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ ,  $(CH_2=C$  $H)_2 SiH_2$ ,  $(CH_2 = CH)_2 Si$  (C H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>=CH)<sub>2</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>等を 例示することができる。

【0040】(ロ) 周期律表第【~III族金属の有機金

周期律表第丨族~第III族金属の有機金属化合物を使用 することも可能である。本発明で使用する周期律表第Ⅰ 族〜第III族金属の有機金属化合物は、少なくとも一つ の有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基として は、炭素数1~20程度、好ましくは1~6程度のヒド ロカルビル基が代表的である。原子価の少なくとも一つ が有機基で充足されている有機金属化合物中金属の残り の原子価(もしそれがあれば)は、水素原子、ハロゲン 原子、ヒドロカルビルオキシ基(ヒドロカルビル基は、 炭素数1~20程度、好ましくは1~6程度)、あるい は酸素原子を介した当該金属(具体的には、メチルアル 50 対してmol比で0.0001~1000の範囲内がよ

モキサンの場合の-O-A!(CH。)-)その他で充 足される。

【0041】とのような有機金属化合物の具体例を挙げ れば、(イ)メチルリチウム、n-ブチルリチウム、第 三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ)ブチ ルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシ ルエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロライ ド、第三プチルマグネシウムブローマイド等の有機マグ ネシウム化合物、(ハ)ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等 の有機亜鉛化合物、(ニ)トリメチルアルミニウム、ト リエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、 トリn-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウム クロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジエ チルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセス キクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチ ルアルモキサン等の有機アルミニウム化合物がある。と のうちでは、特に有機アルミニウム化合物が好ましい。 【0042】上記任意成分(イ)および(ロ)は、1種 または2種以上を組み合わせて使用することができる。 これらの任意成分を使用すると、本発明の効果はより大 きくなる。

【0043】<成分(A)の製造>成分(A)は、成分 (A)を構成する各成分を、または必要により前記任意 成分を段階的にあるいは一時的に相互に接触させて、そ の中間および/または最後に有機溶媒、例えば炭化水素 溶媒またはハロゲン化炭化水素溶媒で洗浄することによ って製造することができる。

【0044】その場合に、チタン、マグネシウムおよび ハロゲンを必須成分とする固体生成物を先ず製造し、そ 30 れを前記一般式のケイ素化合物と接触させる方式(いわ ぱ二段法) によることもできるし、チタン、マグネシウ ムおよびハロゲンを必須成分とする固体生成物をつくる 過程で既にこのケイ素化合物を存在させることによって 一挙に成分(A)を製造する方式(いわば一段法)によ ることも可能である。好ましい方式は前者である。

【0045】前記の成分(A)を構成する各成分の接触 条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のもので ありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触温 度は、-50~200℃程度、好ましくは0~100℃ である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミ ル、ジェットミル、媒体撹拌粉砕機などによる機械的な 方法、不活性希釈剤の存在下に撹拌により接触させる方 法などがある。このとき使用する不活性希釈剤として は、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水 素、ポリシロキサン等が挙げられる。

【0046】成分(A)を構成する各成分使用量の量比 は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありう るが、一般的には、次の範囲内が好ましい。チタン化合 物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に

く、好ましくは0.01~10の範囲内である。ハロゲ ン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使 用量はチタン化合物および (または) マグネシウム化合 物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用する マグネシウムの使用量に対してmol比で0.01~1 000の範囲内がよく、好ましくは0.1~100の範 囲内である。成分(A2)のケイ素化合物の使用量は、 成分(Al)を構成するチタン成分に対するケイ素のモ ル比で0.01~1000の範囲内である。

【0047】ビニルシラン化合物を使用するときのその 10 使用量は、成分(A)を構成するチタン成分に対するm ol比で0.001~1000の範囲内がよく、好まし くは0.01~100の範囲内である。アルミニウムお よびホウ素化合物を使用するときのその使用量は、前記 のマグネシウム化合物の使用量に対してmol比で0. 001~100の範囲内がよく、好ましくは0.01~ 1の範囲内である。電子供与体を使用するときのその使 用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してm o1比で0.001~10の範囲内がよく、好ましくは 0.01~5の範囲内である。

【0048】成分(A)は、成分(A1)および成分 (A2)の接触により、必要により電子供与体等の他成 分を用いて、例えば以下のような製造方法により製造さ

(イ) ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与 体、チタン含有化合物、ケイ素化合物およびスルホン酸 エステル化合物を接触させる方法。

(ロ) アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合 物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与 体、ケイ素化合物、チタンハロゲン含有化合物およびス ルホン酸エステル化合物を接触させる方法。

(ハ) ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキ シドおよび特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得 られる固体成分に、チタンハロゲン化合物および(また は)ケイ素のハロゲン化合物を接触させた反応生成物を 不活性有機溶媒で洗浄後、ケイ素化合物とスルホン酸エ ステル化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させ る方法。

【0049】なお、ここで用いられるポリマーケイ素化 合物としては、下式で示されるものが適当である。

[0050]

【化7】

[0051] (CCで、R®は炭素数1~10程度の炭 化水素基であり、Γはこのポリマーケイ素化合物の粘度 が1~100cSt程度となるような重合度を示す。)

チルハイドロジェンポリシロキサン、フェニルハイドロ ジェンポリシロキサン、シクロヘキシルハイドロジェン ポリシロキサン、1、3、5、7-テトラメチルシクロ テトラシロキサン、1、3、5、7、9-ベンタメチル シクロペンタシロキサン等が好ましい。

【0052】(二)マグネシウム化合物をチタンテトラ アルコキシドおよび (または) 電子供与体で溶解させ て、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出さ せた固体成分に、ケイ素化合物、チタン化合物およびス ルホン酸エステル化合物を接触させるかまたは、各々別 に接触させる方法。

【0053】(ホ)グリニャール試薬等の有機マグネシ ウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、 これに必要に応じて電子供与体を接触させ、次いでケイ 素化合物、チタン化合物およびスルホン酸エステル化合 物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。 【0054】(へ)アルコキシマグネシウム化合物にハ ロゲン化剤および(または)チタン化合物、ケイ素化合 物およびスルホン酸エステル化合物を電子供与体の存在

触させる方法。 【0055】これらの製造方法の中でも(イ)、

20 下もしくは不存在下に接触させるかまたは、各々別に接

(ハ) (ニ) および(へ) が好ましい。成分(A) は、その製造の中間および(または)最後に不活性有機 溶媒、例えば脂肪族または芳香族炭化水素溶媒(例え ぱ、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン 等)、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化 n-ブチル、1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素ク ロルベンゼン等)で洗浄することができる。

【0056】本発明で使用する成分(A)は、ビニル基 含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、スチ レン類等を接触させて重合させることからなる予備重合 工程を経たものとして使用することもできる。予備重合 を行う際に用いられるオレフィン類の具体例としては、 例えば炭素数2~20程度のもの、具体的にはエチレ ン、プロピレン、1ープテン、3-メチルブテン-1、 1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、 40 1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ヘキサジエ ン、1,5-ヘキサジエン、1,3-ペンタジエン、 1.4-ペンタジエン、2,4-ペンタジエン、2,6 -オクタジエン、cis-2, trans-4-ヘキサ ジエン、trans-2、trans-4-ヘキサジエ ン、1.3-ヘプタジエン、1.4-ヘプタジエン、 1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,4 -ヘプタジェン、ジシクロペンタジエン、1,3−シク ロヘキサジエン、1、4-シクロヘキサジエン、シクロ ペンタジエン、1、3-シクロヘブタジエン、4-メチ 具体的には、メチルハイドロジェンポリシロキサン、エ 50 ルー1,4-ヘキサジエン、5-メチルー1,4-ヘキ

サジエン、1、9-デカジエン、1、13-テトラデカ ジェン、pージピニルベンゼン、mージピニルベンゼ ン、〇‐ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジェン等が ある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、 α-メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン 等がある。

13

【0057】チタン成分と上記のビニル基含有化合物の 反応条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のも のでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。ビ ニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1g あたり0.001~100g、好ましくは0.1~50 g、さらに好ましくは0.5~10gの範囲内である。 予備重合時の反応温度は-150~150℃、好ましく は0~100℃である。そして、「本重合」、すなわち α-オレフィンを重合するときの重合温度よりも低い重 合温度が好ましい。反応は、一般的に撹拌下に行うこと が好ましく、そのときn-ヘキサン、n-ヘプタン等の 不活性溶媒を存在させることもできる。また成分(A 1)と成分(A2)の接触に予備重合を行うこともでき る。

【0058】(2)成分(B):有機アルミニウム化合 物成分

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物成分(成分 (B))の具体例としては、R<sup>®</sup> <sub>3</sub> - s A 1 X。または R' ° 3 - t A 1 (OR' '), (ここで、R° および R¹ºは炭素数1~20の炭化水素基または水素原子で あり、R¹¹は炭化水素基であり、Xはハロゲンであ り、sおよびt はそれぞれ0≦s<3、0<t<3であ る。)で表されるものがある。

【0059】具体的には、(イ)トリメチルアルミニウ ム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニ ウム、トリーnーヘキシルアルミニウム、トリーnーオ クチルアルミニウム、トリーnーデシルアルミニウムな どのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミ ニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノ クロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エ チルアルミニウムジクロライドナーなどのアルキルアル ミニウムハライド、(ハ) ジエチルアルミニウムハイド ライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドナーど のアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジエチル 40 アルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノ キシドナーどのアルキルアルミニウムアルコキシド等が 挙げられる。

【0060】これら(イ)~(ニ)の有機アルミニウム 化合物に他の有機金属化合物、例えばR<sup>12</sup> <sub>3</sub> - u A 1 (OR'3) u (CCで、R'2 およびR'3 は同一ま たは異なってもよい炭素数1~20の炭化水素基であ り、uは0 < u ≤ 3 である。) で表されるアルキルアル ミニウムアルコキシドを併用することもできる。例え ば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエ 50 引張速度:4mm/min.

トキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライド とジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルア ルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジェトキ シドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアル ミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムモノクロラ イドとの併用等が挙げられる。成分(B)の有機アルミ ニウム化合物成分と成分(A)の固体触媒成分中のチタ ン成分との割合は、A I / T i = 1 ~ 1000 m o I / molが一般的であり、好ましくは、Al/Ti=10 ~500mol/molの割合で使用される。

【0061】(3)プロピレンの重合方法 本発明の結晶性ポリプロピレンを製造するための重合方 法としては、本発明の目標とするポリプロピレンが得ら れる限り任意のものでありうるが、下記に例示する方法 が挙げられる。

【0062】炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、実質 的に溶媒を用いない液相無溶媒重合(バルク重合)、溶 液重合または気相重合等が挙げられる。スラリー重合の 場合の重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタ 20 ン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪 族または芳香族炭化水素溶媒が単独または混合物として 用いられる。

【0063】採用される重合方法は、連続式重合、回分 式重合、多段式重合または予備重合を行なう方式等が挙 げられる。重合温度は、通常20~200℃程度、好ま しくは50~150℃であり、重合圧力は、大気圧~3 00kg/cm2程度、好ましくは大気圧~100kg /cm2であり、そのとき分子量調節剤として補助的に 水素を用いることができる。

【0064】本発明の触媒系での重合は、プロビレンの 単独重合の他に、プロピレンと共重合可能なモノマー (例えば、エチレン、α-オレフィン、ジエン類、スチ レン類等)との共重合も行うことができる。これらの共 重合性モノマーはランダム共重合においては15wt% まで、ブロック共重合においては50 w t %まで使用す ることができる。このようにして得られるプロピレン重 合体(または共重合体)のMFRは特に限定されない が、好ましくは0.1~500g/10分程度である。

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説 明する。本発明における各物性値の測定方法および装置 を以下に示す。

[0066] [MFR]

装置:タカラ社製 メルトインデクサー

測定方法: JIS-K6758に準拠した。

[0067] [MT]

キャピログラフ:190℃

オリフィス: 2.095 $mm\phi$ ×8.1mm

押出速度:10mm/min.

15

【0068】 [スパイラルフロー長さ] SJ型(インラ インスクリュー型)射出成型機を用い、下記の条件でス パイラルフロー測定を実施した。

成型温度:240℃

射出圧力: 800kg/cm2

射出時間:6秒 金型温度:40℃ 射出率:50g/秒

【0069】<実施例-1>

[成分(A)の製造]充分に窒素置換したフラスコに、 脱水および脱酸素したn-ヘプタン200mlを導入 し、次いでMgCl2を0.4mol、Ti(O-n-C 4 H。) 4 を 0.8 mol導入し、95 ℃で2 時間反 応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメ チルヒドロポリシロキサン(20cStのもの)を48 m1導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn -ヘプタンで洗浄した。

【0070】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、 上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ml導入し、 上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24mo 1導入した。次いでn-ヘプタン25mlにSiC 14:0.4molを混合して30℃、30分間でフラ スコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了 後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、SiCl₄: 4 m o l を導入して80℃で6時間反応させた。反 応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分(A)を 製造するための固体成分とした。

【0071】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、 上記と同様に精製したn-ヘプタンを50m1導入し、 上記で合成した固体成分を5g導入し、ビスデカヒドロ 30 ナフトキシジェトキシシラン1. 0mlを30℃で2時 間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄 し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。 【0072】[プロピレンの重合] 撹拌および温度制御 装置を有する内容積1. 5 リットルのステンレス鋼製オ ートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したn-ヘブ タン500ml、上記で製造した成分(A) 15mg、 成分(B) としてトリエチルアルミニウム125mg、 次いで水素300mlを導入し、昇温昇圧し、重合圧力 = 5 k g / c m² G、重合温度 = 75℃、重合時間 = 2 時間の条件でプロピレンを重合させた。得られたポリマ ーに下記添加剤を配合し押出機によりペレット化した。 【0073】(添加剤)

2, 6-ジ第三ブチルフェノール:0.10wt% RA1010 (チバガイギー社製): 0. 05wt% カルシウムステアレート: 0. 10wt% PTBBA-A1 (シェル化学製): 0. 10wt% 【0074】得られたペレットを用い、スパイラルフロ ー測定を実施した。重合時の活性、アタック派生率、重 合体のMFR、MT、スパイラルフロー値に関しては以 50 [成分(A)の製造]充分に窒素置換したフラスコに、

下の実施例、比較例とも表1に記す。

【0075】<比較例-1> [成分(A)の製造] にお いて、成分(A2)として、(cHexO)2Si(O -CH<sub>3</sub>) 2:0.5mlを使用し、さらに水素300 mlを順次導入する以外は実施例lと同様の実験を行っ

16

【0076】<実施例-2>

[成分(A)の製造]充分に窒素置換したフラスコに、 脱水および脱酸素したn-ヘプタン200mlを導入 10 し、次いでMgCl2を0.4mol、Ti(O-n-C 4 H a ) 4 を 0.8 m o 1 導入 し、95℃で2時間反 応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメ チルヒドロポリシロキサン(20cStのもの)を48 m 1 導入し、3 時間反応させた。生成した固体成分をn -ヘプタンで洗浄した。

[0077]次いで、充分に窒素置換したフラスコに、 上記と同様に精製したn-ヘブタンを50m1導入し、 上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24mo 1導入した。次いでn-ヘプタン25m1にSiC 14:0.4molを混合して30℃、30分間でフラ スコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了 後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25 mlにフタル酸クロライドO. 024molを混合し て、70℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で1 時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄し た。次いで、SiCl。: 0.4molを導入して80 ℃で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充 分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分とし

【0078】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、 上記と同様に精製したn-ヘプタンを50m1導入し、 上記で合成した固体成分を5g導入し、ビスデカヒドロ ナフトキシジエトキシシラン1. 0ml、トリエチルア ルミニウム1.7gを30℃で2時間接触させた。接触 終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウ ムを主体とする成分(A)を得た。

【0079】[プロピレンの重合] 撹拌および温度制御 装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オ ートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したn-ヘブ 40 タンを500ml、上記で製造した成分(A)を15m g、成分(B)としてトリエチルアルミニウム125m g、次いで水素を300ml導入し、昇温昇圧し、重合 圧力=5kg/cm²G、重合温度=75℃、重合時間 =2時間の条件でプロビレンを重合させた。

【0080】<実施例-3>[成分(A)の製造]の重 合において成分(A2)としてジメントキシジメトキシ シラン1. 0m1を使用する以外は実施例2と同様の実 験を行った。

【0081】<実施例・4>

脱水および脱酸素したトルエン100ミリリットルを導入し、次いでMg(OEt)220グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、TiCl4:60mlを導入し、室温から90℃に昇温し、次いで酢酸セルソルブ3.3mlを導入し、100℃に昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで充分に洗浄した。次いでTiCl4:100mlおよびトルエン100mlを導入し、110℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘブタンで充分に洗浄した。

17

【0082】次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したnーヘブタンを50m1導入し、上記で合成した固体成分を5g導入し、ビスデカヒドロナフトキシジエトキシシラン1.0ml、トリエチルアルミニウム1.7gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、nーヘブタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。

【0083】[プロビレンの重合] 撹拌および温度制御 装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したnーヘプ タンを500ml、および上記で製造した成分(A)を 2015mg、成分(B)としてトリエチルアルミニウム125mg、次いで水素を300ml導入し、昇温昇圧 \*

\* し、重合圧力= 5 k g / c m² G、重合温度= 75℃、重合時間= 2時間の条件でプロビレンを重合させた。 【0084】<実施例-5> [成分(A)の製造]の重合において成分(A2)としてジメントキシジメトキシシラン1.0mlを使用する以外は実施例4と同様の実

【0085】<比較例-2> [成分(A)の製造] において、成分(A2)として、(cHexO)<sub>2</sub> Si(O-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0.5mlを使用しさらに水素300m 0 lを順次導入する以外は実施例2と同様の実験を行った

【0086】<比較例-3> [成分(A)の製造] において、成分(A2)として、(cyclo-C, H<sub>1</sub>)<sub>2</sub>Si(O-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0.7mlを使用しさらに水素300mlを順次導入する以外は実施例2と同様の実験を行った。

【0087】<比較例-4>[成分(A)の製造] において成分(A2)を使用せず、水素100mlを順次導入することを除いて、実施例2と同様の実験を行った。

[0088]

【表1】

験を行った。

表 1

	成分 (A 2)	重合活性 (g-PP/g-Cat)	7979派生率 (w t%)	嵩密度 g/cc	MFR g/10分	MT g	スハ* イラルファー m m
実施例-1	bisdecahydro2napht hoxydiethoxysilane	11890	3. 3	0. 37	10. 2	2. 3	775
比較例-1	(cHexO) 2Si (OMe) 2	10340	3. 4	0. 36	10. 7	1.4	725
実施例-2	bisdecahydro2napht hoxydiethoxysilane	14760	2. 9	0. 41	11.2	2. 3	775
実施例-3	bismenthoxydimetho xysilane	14890	3	0. 4	10. 5	2. 4	770
実施例-4	bisdecahydro2napht hoxydiethoxysilane	15980	2. 8	0. 4	10.4	2. 4	770
実施例-5	bismenthoxydimetho xysilane	16500	3	0. 41	11.5	2. 3	775
比較例-2	(cHex0) 2Si (OMe) 2	15690	2. 54	0. 418	10. 17	1.6	725
比較例-3	(cHexO):Si(OMe):	13670	2.77	0. 41	11.5	1.5	730
比較例-4	_	5300	16. 8	0. 32	12. 22	1.5	730

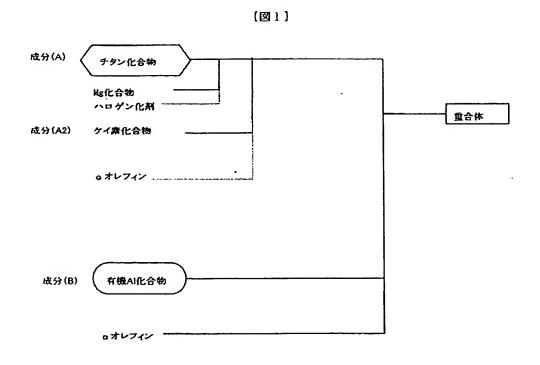
#### [0089]

【発明の効果】本発明により、高活性、高立体規則性、かつ溶融張力が高いポリプロピレンを製造することができる。このようにして得られたポリプロピレンは、成形加工性に優れることから、ブロー、シート、射出成型等

に好適に使用することができる。

#### 40 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の触媒の製造方法を表すフローチャート図である。



### フロントページの続き

4 5 6.

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB01A AC02A AC04A

ACOSA ACO6A ACO7A AC10A

AC15A AC17A BA01A BA01B

BA02A BA02B BB01A BB01B

BB02B BC01A BC05A BC15A

BC16A BC17A BC18A BC19A

BC24A BC25A BC32A BC35A

BC38A BC40A CA14A CA15A

CA16A CA19A CA20A CA22A

CA25A CA27A CA52A CB23A

CB25A CB27A CB35A CB36A

CB37A CB38A CB43A CB44A

CB49A CB52A CB53A CB56A

CB58A CB63A CB64A CB66A

CB68A CB74A CB92A CB95A

DA01 DA02 DA03 DA04 DA06

EA01 EB02 EB03 EB04 EB11

EB21 EC01 EC02 FA01 FA02

FA04 FA06 FA07 FA09 GA07

GA12